

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390143

研究課題名(和文) グラフェン高Q高周波空洞の原理実証

研究課題名(英文) Proof of principle of high Q radiofrequency cavity deposited with graphene

研究代表者

出羽 英紀 (Dewa, Hideki)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・加速器部門・副主幹研究員

研究者番号：20360836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：銅よりも大きな電子移動度，高い熱伝導率，高い表面強度といった優れた特徴を持つグラフェンに注目し，粒子加速器用高周波空洞の表面材料としての適用について研究をおこなった。高周波空洞成膜用の熱CVD炉を製作し，超精密旋盤で表面を加工した無酸素銅空洞の表面に熱CVD法を用いてグラフェンを成膜することにより，グラフェンの高周波空洞の製作を試みた。無酸素銅薄膜上にグラフェンを成膜できることが確認され，同じプロセス条件で無酸素銅空洞上へのグラフェンの熱CVDによる成膜を試みた。空洞の銅表面に炭素膜が成膜されたことは確認できたが，ラマン分光ではグラフェンの成膜を確認することはできなかった。

研究成果の概要(英文)： We focused on graphene with superior characteristics such as higher electron mobility, higher thermal conductivity and higher surface strength than copper, and studied the possibility of material for radio frequency cavity for particle accelerators. We attempted to fabricate radio frequency cavities of graphene by depositing graphene on the surface of oxygen free copper cavity by thermal CVD method. A thermal CVD furnace for forming a radio frequency cavity was fabricated and it was confirmed that graphene was formed on oxygen-free copper thin films. Then we tried to deposit graphene by the thermal CVD on an oxygen free copper cavity under the same conditions. Although some carbon film was deposited on the copper surface, the formation of graphene was not confirmed with Raman spectroscopy .

研究分野：加速器科学

キーワード：グラフェン 加速器 高周波 高周波空洞 熱CVD法 Q値

## 1. 研究開始当初の背景

粒子加速器用の常伝導高周波空洞においては、これまで無酸素銅空洞あるいは他の金属で作られた空洞内面に銅メッキした空洞が主に用いられてきた。これは銅の電気抵抗が小さいため、空洞内での高周波電力のロスが小さく空洞の Q 値を高くすることが可能なこと、高電界時の真空特性が優れていることが主な理由である。

一方、炭素分子については近年、C60、カーボンナノチューブ、グラフェン等のこれまでにない構造の単原子分子が作られるようになった。この内グラフェンは銅より大きな電気伝導度、高い熱伝導率、高い表面強度といった優れた特徴をもっていることが分かってきた。グラフェンを加速空洞の材料に使ったら、銅よりも優れた高周波特性の空洞ができないだろうか、そのようなグラフェンに対する期待が生まれてきた。

グラフェンの成膜方法については、銅箔上に熱CVDで大面積に成膜する手法<sup>[1]</sup>が報告されるなど、2004年にGeimとNovoselov<sup>[2]</sup>が初めてグラファイトにセロファンテープを貼りつけて剥がしてグラフェンを得た方法から大きく進歩していた。そこで熱CVD法を用いて3次元的な構造物である高周波空洞上にグラフェンを成膜することの検討をおこなった。

[1] X. Li et al., Science, **324**, 1312 (2009)

[2] K.S.Novoselov et al. Nature, **306**, 666 (2004)

## 2. 研究の目的

グラフェンは常伝導の加速空洞で用いられる銅よりも大きな電子移動度、高い熱伝導率、高い表面強度といった優れた特徴を持っている。最近のグラフェンの研究の進展により、銅で作られた加速空洞上にグラフェンをCVDにて形成できる可能性が出てきた。今回我々は高周波空洞の表面をグラフェンで形成する試作をおこなうとともに、その高周波特性を評価することにより、グラフェン空洞が高いQ値で共振することを原理実証する。この研究はグラフェンを用いた加速器要素技術の出発点となる研究であり、これまで銅しかなかった常伝導加速空洞にもう一つのオプション、あるいはグラフェンが銅に置き換わる材料であることを示す可能性がある。また加速空洞以外の様々な加速器分野においてもグラフェンの応用が期待されるので、ここでグラフェンについて加速器科学の観点から研究を始めることは極めて重要である。

## 3. 研究の方法

本研究においては、グラフェンで高周波空洞を製作し、その高周波特性を評価する。一般に空洞の表面抵抗が小さいほど、空洞の高

周波損失は小さくなり、空洞のQ値は大きくなる。空洞の表面がグラフェンで成膜されていれば、グラフェンの高い電気移動度により表面抵抗が小さく、高いQ値が得られることが期待される。

グラフェンの製法にはグラファイトからの機械的剥離、金属触媒を用いた熱CVD、サブファイヤ上のヘテロエピタキシャル金属上へのCVD、SiC上のエピタキシャル成長などがある。今回、円筒型の空洞内面にどのようにグラフェンを成膜するのがよいか検討した。その結果、次のような理由により、熱CVD法を用いて、無酸素銅の高周波空洞表面上に高品質なグラフェンを成膜することを選択した。まず第一に銅の表面上に熱CVDでグラフェンを成膜する場合、銅はグラフェン成膜の触媒として働く。炭素の銅への溶解度が低いため、炭素が銅へ溶け込まず、銅表面にグラフェンを容易に成膜することができることが知られている。第2に熱CVD法では炉の内径を大きくすれば、高周波空洞のような比較的大型な物体の成膜が可能である。第3に円筒空洞の場合には、空洞表面から炉までの距離がほぼ一定なので、表面の温度を一樣にできるというメリットがある。製作した熱CVD装置を図1に示す。

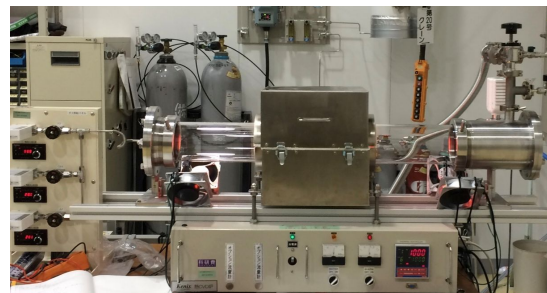


図1 熱CVD装置

熱CVD装置は主に石英管と管状炉とからなる。石英管は内径112mm、外径120mm、長さ1000mmである。当初石英管の長さを600mmとしていたが、炉を加熱したとき炉と石英管両端のバイトンのOリングが近すぎ、O真空リークが発生したため、距離を離すために石英管の長さを1000mmに変更している。管状炉はカンタルヒーター(200V/30A)で加熱長が250mmあり、最大1100℃まで加熱可能である。電流はサイリスタ位相制御方式を用いてプログラム式温度コントローラーにより制御している。

CVD用ガスはメタン、水素、アルゴンを使用し、マスフローコントローラーで流量制御を行っている。真空は250Lのスクロールポンプを用いて真空引きをおこなっており、到達真空度は $6.0 \times 10^{-1}$  Paである。

このようにして製作した熱CVD装置を用いて無酸素銅空洞へのグラフェンの成膜を試みた。また成膜の評価はラマン分光法を用いておこなった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 銅薄膜へのグラフェン成膜

空洞にグラフェンを成膜する前に、銅薄膜をもちいてグラフェンの成膜試験をおこなった。用いた銅薄膜は2種類でともに100 mm角の無酸素銅薄膜で一つが厚みが16  $\mu\text{m}$ で光沢が少ないもの、もう一つは35  $\mu\text{m}$ で光沢が多い物を使用した。16  $\mu\text{m}$ の銅箔は高温で結晶方向が揃いやすいと銅箔メーカー側からグラフェン成膜に適しているのではと薦められたものである。

CVDで用いたガス流量のプロセス条件は水素100 sccm、アルゴン150 sccm、メタン40 sccmとした。水素とアルゴンをこの条件で流しながら、常温から約37分で1000  $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。1000  $^{\circ}\text{C}$ に達したらすぐにメタンを流し始めそのまま1時間加熱を続けた。1時間後はヒーターをオフにするとともに水素とメタンを停止した。一方アルゴン流量は1000 sccmまで増やした。またグラフェンの銅箔内への固溶を押さえるために、ヒーターをオフした直後に管状炉の上半分を開放し、急速冷却をおこなった。この場合は炉の上部側は開放され加熱が急減するが、下部の方は炉がそのままなので、温度低下はゆっくりとなる。それでも炉の下部側の温度低下は-30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度の速度が得られた。

グラフェンの確認はラマン分光顕微鏡を用いた。図2に見られるようにGバンド(ピーク1592  $\text{cm}^{-1}$ ) G'バンド(ピーク2706  $\text{cm}^{-1}$ )にスペクトルが見られ、ほぼピークの高さが等しいことから2層以上の複層グラフェンが形成されていると考えられる。[3]

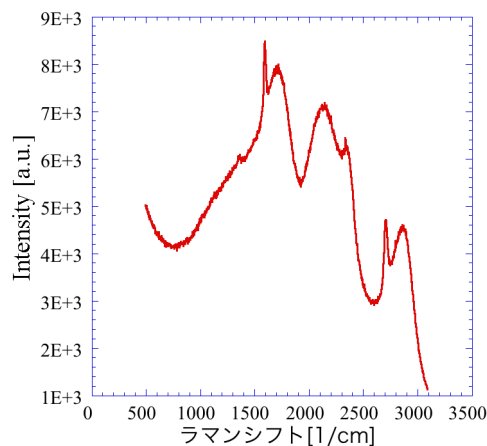


図2 銅箔上に成膜されたグラフェンのラマン分光測定結果

##### (2) 高周波空洞上へのグラフェン成膜

銅箔上のグラフェン成膜が確認できたので、次に高周波空洞のグラフェン成膜を試みた。高周波空洞は内径20 mm、外径30 mm、長さ100 mmの無酸素銅製の円筒型空洞である。両端はフランジ接続としている。空洞の写真を図3に示す。外径108 mmのモリブデン製

のドーナツ型の治具を空洞両端のフランジ部に取り付けることにより、円筒空洞を石英管の中心に固定することができる。またこの治具にはプロセスガスが自由に流れるように15 mmの穴を8つ開けている。グラフェンが表面上によく成膜できるように、空洞の内面は超精密旋盤による鏡面仕上げとした。加工後は洗浄のみおこなった。

空洞は熱CVD装置の石英管中央に固定され、さらに空洞と同じ無酸素銅で超精密旋盤による鏡面仕上げの試験片(角8 mm,厚さ1 mm)2枚を空洞の下流側に配置した。

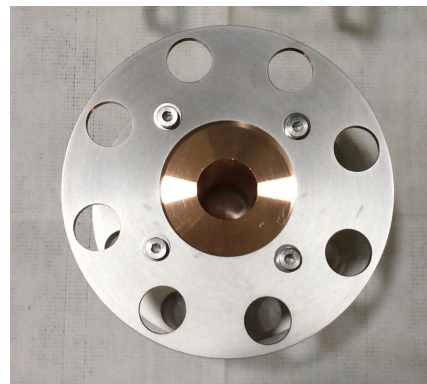
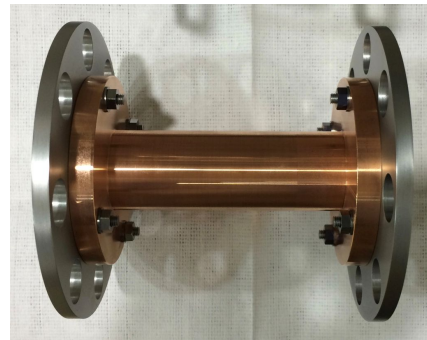


図3 無酸素銅空洞 モリブデン治具付き  
上: 空洞側面、下: 空洞フランジ面

熱CVDのプロセスは前述の銅箔と同じガス種・同じ流量でおこなった。ただし今回は空洞の熱容量が大きいので、1000  $^{\circ}\text{C}$ 到達後さらに10分加熱後メタンガスの導入をおこなった。この雰囲気でも60分間1000  $^{\circ}\text{C}$ で維持するのは銅箔の場合と同じとした。60分後、ヒーターをOFFし、水素ガスとアルゴンガスを止め、管状炉の上半分を開放して急速冷却をおこなった。炉の温度は銅箔の場合と同じ様に低下したが、空洞自体体積が大きく、熱容量が大きいため、銅箔より冷却速度は緩やかであると考えられる。無酸素銅の高周波空洞は1000  $^{\circ}\text{C}$ の高温の雰囲気にも60分間置かれたが、特に変形などは見られなかった。ただし、モリブデンの治具と無酸素銅の空洞は熱により強く固着し、ハンマーを用いてようやく外すことができた。これは今後解決すべき課題であろう。

空洞を石英管から取り出して、熱CVD後の

空洞の表面を観察すると、表面に成膜が確認できた。フランジ部の表面の様子を図4に示す。フランジ部の表面は、成膜時にモリブデンの治具で覆われている外周部と覆われていない内周部があり、内周部には成膜されるが、外周部は成膜されない。写真のように内周部と外周部では外観上明らかに様子が異なり、内周部は銅の結晶粒界がはっきりと現れた。これは内周部に成膜がなされており、結晶方向により膜厚が異なることを示している。

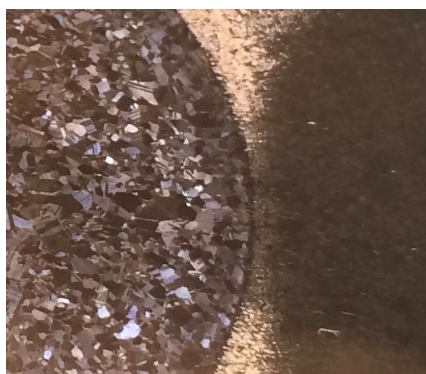


図4 空洞フランジ部の様子。内周部(左側)は成膜により銅の結晶粒界の様子が現れているが、モリブデン治具で覆われていた外周部(右側)には見られない。

次に2枚の銅試験片の内1枚ををラマン分光顕微鏡で観察した結果を図4に示す。銅箔の場合と違って、ラマンピークは小さく図2のような明瞭なGバンド、G'バンドは見られない。1370 $\text{cm}^{-1}$ および1620 $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが見られるが、これは欠陥に起因するDバンド、D'バンドである。この結果から銅試験片上にはグラフェンは成膜されておらず、欠陥の多い炭素膜になっていると考えられる。

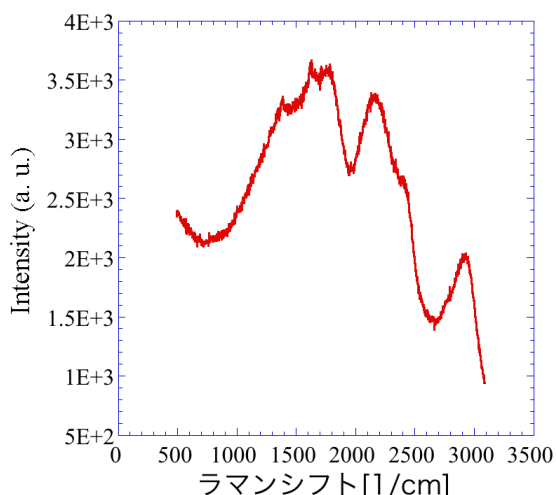


図5 無酸素銅試験片のラマン分光測定結果

試験片のラマン分光の結果から推測する

と、銅空洞にはグラフェンは成膜されていない可能性が高い。外観から判断してなんらかの炭素膜は成膜されているが、欠陥が多く単層あるいは多層のグラフェンとはなっていないと考えられる。

グラフェンが成膜できなかった原因として(a)無酸素銅表面の平面度(b)旋盤加工後の洗浄処理および表面処理方法(c)温度条件の違いなどが考えられる。(a)については今回の空洞は鏡面加工とはいえ銅箔と比較すると平面度が劣っている。(b)については空洞表面は超精密旋盤による加工のみとしたが、さらに平面度をよくするために電解研磨等の処理をおこなった方が良いかもしれない。(c)は今回の試験片は無酸素銅空洞の下流側においたため、管状炉の中心から外れており、ヒーターからの放射が炉の中央部より弱くなっている可能性があり、この場合はグラフェン成膜に十分な温度に達していなかった可能性がある。

これまで述べてきたように、本研究では熱CVD法を用いてグラフェンを無酸素銅空洞表面上に成膜することを試みたが、グラフェンを示すラマンスペクトルを得ることはできなかった。しかしまだ本研究は研究途上であり、今後成膜条件の見直し等によりグラフェンの無酸素銅空洞への成膜方法を見いだしたいと考えている。また空洞表面にグラフェンが成膜できなかったため高周波特性の評価までには至らなかった。

### (3) まとめ

無酸素銅空洞の表面に熱CVD法を用いてグラフェンを成膜することにより、グラフェンの高周波空洞を製作を試みた。高周波空洞成膜用の熱CVD炉を製作し、無酸素銅薄膜上にグラフェンを成膜することが確認できた。同じプロセス条件で無酸素銅空洞上へのグラフェンの熱CVDによる成膜を試みた。銅表面に何らかの炭素膜が成膜されたことは確認できたが、ラマン分光ではグラフェンの成膜を確認することはできず、欠陥の多い炭素膜になっていると考えられる。

[3] D. Graf et al., Nano Letters. 7, 238 (2007).

5. 主な発表論文等  
なし。

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

出羽 英紀 (Hideki, Dewa)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター・加速器部門・副主幹研究員

研究者番号：20360836

(2)研究分担者

水野 昭彦 (Akihiko Mizuno)  
公益財団法人 高輝度光科学研究センタ  
ー・加速器部門・副主幹研究員  
研究者番号： 30360829

富澤 宏光 (Hiromitsu Tomizawa)  
公益財団法人 高輝度光科学研究センタ  
ー・XFEL 利用研究推進室・副主幹研究員  
研究者番号： 40344395

谷内 努 (Tsutomu Tamiuchi)  
公益財団法人 高輝度光科学研究センタ  
ー・加速器部門・副主幹研究員  
研究者番号： 60360822